

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-171642

(43)Date of publication of application : 23.06.2000

(51)Int.Cl.

G02B 6/00

(21)Application number : 10-349893

(71)Applicant : SUMITOMO WIRING SYST LTD

(22)Date of filing : 09.12.1998

(72)Inventor : NAKAMURA TETSUYA

(54) PRODUCTION OF PREFORM FOR PLASTIC OPTICAL FIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a producing method of a preform for a plastic optical fiber having excellent heat resistance.

SOLUTION: A hollow part of a polymer cylindrical body as a clad is filled with a mixture of core forming monomers and a nonpolymerizable compd. having a higher refractive index than the refractive index of the polymer of the core forming monomers. Then the core forming monomers are polymerized to form the core having the distribution of refractive index and to produce a preform for a plastic optical fiber. In this method, as for the nonpolymerizable compd., a copolymer of the core forming monomers and a copolymerizable compd. having a higher refractive index than the refractive index of the polymer of the core forming monomers is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-171642

(P2000-171642A)

(43) 公開日 平成12年6月23日 (2000.6.23)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 2 B 6/00

識別記号

3 6 6

F I

G 0 2 B 6/00

テーマコード (参考)

3 6 6 2 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平10-349893

(22) 出願日

平成10年12月9日 (1998.12.9)

(71) 出願人 000183406

住友電装株式会社

三重県四日市市西末広町1番14号

(72) 発明者 中村 哲也

三重県四日市市西末広町1番14号 住友電装株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 稔 (外1名)

Fターム (参考) 2H050 AA16 AB42X AB43X AB43Y

AB44Y AB45Y AB50X AB50Y

AC03

(54) 【発明の名称】 プラスチック光ファイバ用プリフォームの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性の優れたプラスチック光ファイバ用プリフォームの製造方法を提供する。

【解決手段】 クラッドとなる重合体の円筒体の中空部に、コア部形成用モノマー、および該コア部形成用モノマーの重合体の屈折率よりも高い屈折率を有する非重合性化合物の混合物を充填し、コア部形成用モノマーを重合させて屈折率分布を有するコア部を形成することによりプラスチック光ファイバ用プリフォームを製造する方法において、該非重合性化合物として、コア部形成用モノマーと該コア部形成用モノマーの重合体の屈折率よりも高い屈折率を有する共重合性化合物との共重合体を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 クラッドとなる重合体の円筒体の中空部に、コア部形成用モノマー、および該コア部形成用モノマーの重合体の屈折率よりも高い屈折率を有する非重合性化合物の混合物を充填し、コア部形成用モノマーを重合させて屈折率分布を有するコア部を形成することを含んでなるプラスチック光ファイバ用プリフォームの製造方法において、該非重合性化合物として、コア部形成用モノマーと該コア部形成用モノマーの重合体の屈折率よりも高い屈折率を有する共重合性化合物との共重合体を用いることを特徴とする方法。

【請求項 2】 該共重合体の重量平均分子量は、100～3000である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 コア部形成用モノマーの重合体の屈折率よりも高い屈折率を有する共重合性化合物は、分子内にエチレン性不飽和基を有する芳香族化合物である請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 分子内にエチレン性不飽和基を有する芳香族化合物は、安息香酸ビニル、フェニルビニルエーテルまたはアリルフェニルエーテルである請求項 3 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチック光ファイバ用プリフォームの製造方法に関し、さらに詳しくは、耐熱性が改良され、加熱されても屈折率分布係数は増加しないプラスチック光ファイバ用プリフォームの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチック光ファイバ用プリフォームの製造方法として、特開昭 61-130904 号公報は、それ自体がクラッドとなるポリマー円筒管を作製し、その中でコア部となるモノマー溶液を重合固化してプラスチック光ファイバ用プリフォームを製造する方法を開示している。この方法の特徴は、コアの形成に用いる溶液として、例えばメチルメタクリレート（MMA）モノマーを主成分とする場合、MMA モノマーと MMA モノマーより反応性比が低く屈折率がポリメチルメタクリレート（PMMA）より高いモノマーの混合溶液を用いる点にある。

【0003】特開平 5-173026 号公報は、それ自体がクラッドとなるポリマー円筒管を作製し、その中でコア部となるモノマー溶液を重合固化してプラスチック光ファイバ用プリフォームを製造する方法を開示している。重合が中空管内表面から中心に向かって進行し、連続的に変化する屈折率分布を形成する点は上記特開昭 61-130904 号公報の方法と同じであるが、屈折率分布を形成するための第 2 成分として、第 1 成分モノマーよりも分子サイズの大きい重合性化合物を用いる点に特徴がある。上記 2 つの公開公報の方法では、コアをコ

ポリマーから形成する為、二成分の連鎖分布に応じてミクロ相分離が発生し、伝送損失を大きくする。特に特開昭 61-130904 号公報に記載の方法では、反応性比の小さいモノマーがコアの中心に多く存在し、低反応性のゆえに未反応のまま残留してしまう。

【0004】WO 93/08488 も、重合体からなる円筒状容器の内壁からモノマーの重合を進行させ、屈折率分布を形成する方法を開示している。具体的には、円筒状容器として PMMA 管を用い、PMMA 管の中空部にコアを作製する。この PMMA 管は、MMA モノマー溶液の入ったガラス管を回転させながら該モノマーを加熱重合することで作製され、コアは、非重合性化合物を含む MMA モノマー溶液を PMMA 管に注入し、回転させながら加熱重合することにより形成され、これにより屈折率分布を有するプリフォームが作製できる。得られたプリフォームを加熱溶融により線引して、所定の径の光ファイバを得る。

【0005】WO 93/08488 に開示の方法は、それ自体がクラッドとなる重合体管の内側に、屈折率が連続的に変化するコアを作製する方法である点は上記 2 つの公開公報の方法と共通するが、コア中に屈折率分布を形成するために、非重合性化合物を用いる点で異なっている。円筒重合体管にコアの原料であるモノマー溶液を注入すると、該原料モノマーは、重合体管の内壁表面を一部溶かす。重合はゲル効果により、粘度が高くなった内壁表面から円筒の中心に向かって進行するので、中心に向かうほど屈折率の大きい非重合性化合物の濃度が高くなる。したがって、連続的な屈折率分布が形成される。ここで、クラッドとなる円筒管を形成する重合体は、コアとなる重合体の一部または大部分と同一のモノマーから重合した重合体で、コアの原料であるモノマー溶液に溶けることが条件である。

【0006】WO 93/08488 に開示の方法が上記 2 つの公開公報に記載の方法より優れている点は、最終的に得られる光ファイバーの伝送損失が小さい点である。上述の通り、先の 2 つの公開公報の方法では、二成分の連鎖分布に応じてミクロ相分離が発生し、伝送損失を大きくする。一方、WO 93/08488 に開示の方法では、コアを形成するポリマーは非重合性化合物を含んだ単独重合体であるので、連鎖分布に起因するミクロ相分離は起こらず、従って伝送損失を小さくすることができる。

【0007】ところで、コア部とクラッド部との間の屈折率差（ Δn ）は、コア部形成用モノマーに含まれる非重合性化合物の濃度に依存する。即ち、屈折率差を大きくしようとすると、非重合性化合物の濃度を高くすればよい。しかし、液体の非重合性化合物を用いると、濃度の上昇と共に得られる重合体のガラス転移点が低下する上、低分子量の非重合性化合物がコア部内で拡散して、コア部内での屈折率分布がなまりやすくなる。即ち、中

心に近づくにつれて屈折率差が大きくなるという理想的な屈折率分布が得られなくなる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の共重合体をコア部に用いた場合に生じるマイクロ相分離に起因する伝送損失の増加や、従来既知の非重合性化合物をコア部に添加した場合に生じるコア部のガラス転移点の低下を防ぎ、コア部の耐熱性を向上でき、かつ非重合性化合物の拡散を防止できる、プラスチック光ファイバー用ブリフォームの製造方法を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、クラッドとなる重合体の円筒体の中空部に、コア部形成用モノマー、および該コア部形成用モノマーの重合体の屈折率よりも高い屈折率を有する非重合性化合物の混合物を充填し、コア部形成用モノマーを重合させて屈折率分布を有するコア部を形成することを含んでなるプラスチック光ファイバー用ブリフォームの製造方法において、該非重合性化合物として、コア部形成用モノマーと該コア部形成用モノマーの重合体の屈折率よりも高い屈折率を有する共重合性化合物との共重合体を用いることを特徴とする方法を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法では、最初に、円筒状のクラッド部を用意する。このクラッド部の形成方法は特に限定されないが、通常は、モノマーを円筒状重合容器に入れ、該重合容器を水平に保持して回転しながら、モノマーを重合させて形成する。重合容器は、通常ガラス製であるが、他の材料、例えば金属から作られていてもよい。重合容器のサイズは、製造するブリフォームの大きさに合わせて適宜選択すればよい。円筒状クラッド部は、円柱状に形成したクラッド用重合体の塊をくりぬいて製造することもできる。また、重合体を押出成形して円筒状に製造することもできる。

【0011】クラッド部を形成するポリマーとしては、従来からプラスチック光ファイバに用いられている無色で透明度の高いプラスチックを用いることができる。このようなプラスチックを与えるモノマーとしては、以下のようなメタクリル酸エステル、スチレン系化合物、フッ素化アクリル酸エステル、フッ素化メタクリル酸エステル等を例示することができる：

(a)メタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステル
メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 t -ブチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ジフェニルメチル等；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 t -ブチル、アクリル酸フェニル等；

(b)スチレン系化合物

スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、ジクロロスチレン、ジプロモスチレン等；

(c)フッ素化アクリル酸エステル

2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート等；

(d)フッ素化メタクリル酸エチル

1,1,2-トリフルオロエチルメタクリレート等。

【0012】このようなモノマーに、重合開始剤及び所望の添加剤（たとえば、連鎖移動剤）を加え、適量を重合容器に入れる。重合容器をモータで回転しながら、加熱装置により加熱して重合容器の内壁上でモノマーを重合させて、クラッド部を形成する。クラッド部の屈折率を調節する為に、コア部に添加するような屈折率の高い非重合性化合物を添加してもよい。モノマーの量は、重合容器の大きさとクラッド部の厚さから決定すればよい。また、過剰量のモノマーを入れ、所望の厚さのクラッド部が形成された時点で重合を止め、不要なモノマーを重合容器から排出してもよい。

【0013】次に、クラッド部の内部にコア部を形成する。コア部を形成するコポリマーの原料となる液は、コア部形成用モノマー（通常クラッド部を形成するのに用いたのと同じモノマー）に、コア部形成用モノマーと該コア部形成用モノマーの重合体の屈折率よりも高い屈折率を有する共重合性化合物との共重合体を混合して調製する。

【0014】本発明では、このような共重合性化合物として、好ましくはエチレン性不飽和基（例えば、ビニル基、アリル基など）を有する芳香族化合物を使用する。そのような芳香族化合物としては、芳香族カルボン酸のビニルエステル、芳香族ビニルまたはアリルエーテルなどが例示でき、具体的には、安息香酸ビニル、フェニルビニルエーテルまたはアリルフェニルエーテルが挙げられる。これらの化合物は、例えばメチルメタクリレートに対して、反応性比 r_1 , r_2 の差が大きいので、メチルメタクリレートと交互共重合する。それ故、得られる共重合体は、コア部を形成する重合体との相溶性が高く、マイクロ相分離を起こさない。また、低分子化合物ではないので、コア部内で拡散しない上、コア部の耐熱性を損なうことがない。なお、安息香酸ビニル、フェニルビニルエーテルおよびアリルフェニルエーテルの r_1 , r_2 は以下の通りである。

安息香酸ビニル： $r_1 = 20.3$ ； $r_2 = 0.07$

フェニルビニルエーテル： $r_1 = 140$ ； $r_2 = 0.13$

アリルフェニルエーテル： $r_1 = 66$ ； $r_2 = 0.06$

【0015】コア部形成用モノマーと共重合性化合物との割合は、前者1重量部に対し、後者8～20重量部である。このモノマー混合物にラジカル重合開始剤を添加し、開始剤の種類に応じた温度に加熱して共重合させる。重合時間は通常3～10時間である。重合後、未反応モノマーを減圧で留去して、屈折率調節用の共重合体

を得る。共重合体の重量平均分子量は、通常100～3000、好ましくは、500～2000である。

【0016】コア部を形成するには、コア部形成用モノマーと屈折率調節用共重合体の混合物に、重合開始剤や連鎖移動剤などを加え、クラッド部を形成した重合容器に入れ、加熱して、重合させる。重合温度は、コア部形成用モノマーの種類に応じて適宜調節すればよい。屈折率調節用共重合体の量は、コア部における所望の屈折率分布や、上記共重合性化合物の種類、屈折率調節用共重合体の分子量などに応じて適宜選択すればよい。

【0017】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

メチルメタクリレートと安息香酸ビニルとを重量比1：8で混合し、この混合物に、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（0.2重量%）を添加し、60℃に加熱して、重合を行った。5時間後、加熱を停止し、一旦液体窒素で冷却した後、解凍しながら1mmHgの減圧下に残存モノマーを除去した。残留分を、下記工程においてコア部の屈折率調節用共重合体として用いた。円筒状重合容器（長さ500mm、内径20mm）に、過酸化ベンゾイル（重合開始剤）0.1重量%およびn-ブチルメルカプタン（連鎖移動剤）0.2重量%を加えたメチルメタクリレート（MMA：屈折率1.492）を入れ、重合容器を水平に保持し、2000rpmで回転させながら、80℃で20時間重合を行って、ポリメチルメタクリレートの円筒管を形成した。この円筒管の中空部に、先に調製した屈折率調節用共重合体20重量%、t-ブチルパーオキシド（重合開始剤）0.01重量%およびn-ブチルメルカプタン（連鎖移動剤）0.2重量%を含むMMAを注入し、封管後、重合容器を水平に保持し、5rpmで回転させながら、90℃で4

0時間重合を行って、コア部を形成した。このコア部のガラス転移点は78℃であった。

【0018】得られたプリフォームを線引きして直径750μmの光ファイバを製造した。この光ファイバの伝送損失を、5mから1mカットするカットバック法により測定しところ、伝送損失は、波長650nmにおいて198dB/kmであった。屈折率分布係数は2.3であった。屈折率分布係数とは、コア部の屈折率分布を下記式：

$$10 \quad \text{【数1】 } n(r) = n_0 \{1 - 2\Delta(r/a)^\alpha\}^{1/2}$$

〔式中、 $n(r)$ はコア部中心からの距離 r における屈折率、 n_0 はコア部の中心（ $r=0$ ）での屈折率、 Δ は $(n_0^2 - n_1^2) / 2n_0$ 、 n_1 はクラッドの屈折率、 a はコア部の半径を表す。〕で表した場合の、係数 α のことであり、 α が2の場合に理想的な滑らかな屈折率分布となり、一方 α が無大となると、屈折率分布は階段状となる。この光ファイバを70℃で1000時間加熱したところ、伝送損失は201dB/kmでほとんど劣化せず、屈折率分布係数は2.3のままであった。

20 【0019】比較例 1

コア部形成用モノマー混合物として安息香酸ベンジル17重量%を含むMMAを用い、このモノマー混合物を、重合管を水平に保持して5rpmで回転させながら90℃で40時間重合した以外は実施例1と同じ手順によりプリフォームを作成した。コア部のガラス転移点は62℃であった。得られたプリフォームを線引きして直径750μmの光ファイバを製造した。この光ファイバの伝送損失を、実施例1と同様にして測定したところ、伝送損失は、波長650nmにおいて162dB/kmであった。屈折率分布係数は、2.3であった。この光ファイバを70℃で1000時間加熱したところ、伝送損失は192dB/kmに増加し、屈折率分布係数も3.5に増加していた。